

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-274013

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

| | |
|-------------|-----------|
| (51)Int.Cl. | B41M 5/00 |
| | B41J 2/01 |

(21)Application number : 2001-078042 (71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 19.03.2001 (72)Inventor : TACHIBANA KIMIE
TSUBAKI YOSHINORI

(54) INK JET RECORDING SHEET**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet improved in a water resistance of an image by suppressing occurrence of bleeding when a printed image using a water soluble dye is preserved without deteriorating bronzing and an ink jet recording sheet suppressing bronzing even when an aqueous pigment ink is used.

SOLUTION: The ink jet recording sheet comprises an ink absorption layer containing inorganic fine particles, a hydrophilic binder, a compound A (except zirconium oxide and aluminum oxide) containing a zirconium atom or an aluminum atom in a molecule, a compound B containing a polyvalent metal atom different from that in the compound A in a molecule of 0.1 to 10 mol% of the compound A on a support.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-274013

(P 2 0 0 2 - 2 7 4 0 1 3 A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002. 9. 25)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------|-----------|-------------|
| B41M 5/00 | | B41M 5/00 | B 2C056 |
| B41J 2/01 | | B41J 3/04 | 101 Y 2H086 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全14頁)

(21) 出願番号 特願2001-78042 (P 2001-78042)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001. 3. 19)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 立花 喜美江

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 椿 義徳

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA05 EC06

2H086 BA15 BA33 BA34

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】 ブロンジングを悪化させることなく、水溶性染料を用いたプリント画像を保存したときの滲みの発生を抑え、画像の耐水性を改良したインクジェット記録用紙、及び水性顔料インクを用いたときにもブロンジングを抑えたインクジェット記録用紙を提供すること。

【解決手段】 無機微粒子、親水性バインダー、分子内にジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物A (但し、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムを除く)、該化合物Aと異なる、多価金属原子を分子内に含む化合物Bを該化合物Aの0.1~10モル%含有するインク吸収層を支持体上に有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【特許請求の範囲】・

【請求項 1】 無機微粒子、親水性バインダー、分子内にジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物 A（但し、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムを除く）、該化合物 A と異なる、多価金属原子を分子内に含む化合物 B を該化合物 A の 0. 1 ～ 1 0 モル % 含有するインク吸収層を支持体上に有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 無機微粒子の親水性バインダーに対する質量比が 1 ～ 7 であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用紙に関し、特にインク吸収性が良好で、滲みの発生が少なく、ブロンジングを抑えた高画質画像を与えるインクジェット記録用紙に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】近年、インクジェット記録は急速に画質が向上してきており、写真画質に迫りつつある。このような写真画質をインクジェット記録で達成するために、記録用紙の面でも改善が進んでおり、高平滑性の支持体上に微粒子と親水性ポリマーを含み、微小な空隙を有する層を設けた空隙型の記録用紙は、高光沢であって、鮮やかな発色を示し、インク吸収性及び乾燥性に優れていることから最も写真画質に近いものの一つになりつつある。特に非吸水性支持体を使用した場合は、吸水性支持体に見られるようなプリント後のコックリング（しわ）がなく、高平滑な表面を維持できるためより高品位なプリントを得ることができる。

【 0 0 0 3 】インクジェット記録は、一般に顔料インクを用いる場合と水溶性染料インクを用いる場合とに大きく分けられる。顔料インクを用いると、画像の耐久性が高いが画像状に光沢が変化し易く写真画質のプリントを得難いのに対して、水溶性染料インクを用いると、画像の鮮明性が高く均一な光沢が得られ写真画質に匹敵するカラープリントが得られる。

【 0 0 0 4 】しかし、この水溶性染料は親水性が高いために滲みが発生したり、耐水性が劣るという弱点がある。すなわち記録後に高湿下に長期間保存した場合や、プリント面上に水滴が付着した場合に染料が滲み易い。

【 0 0 0 5 】この問題を解決するために、カチオン性物質のような染料固着性物質を多孔質層中に添加しておくことが一般的に行われている。

【 0 0 0 6 】例えば、カチオン性ポリマーを用いてアニオン性のインク染料と結合させ、強固に不動化する方法が好ましく用いられている。このようなカチオン性ポリマーとしては 4 級アンモニウム基を有する重合物が挙げられ、例えば、「インクジェットプリンター技術と材料」（（株）シーエムシー発行、1 9 9 8 年 7 月）や、

特開平 9 - 1 9 3 5 3 2 号公報の【 0 0 0 8 】項に挙げた文献に記載されている。

【 0 0 0 7 】また、水溶性の多価金属イオンを予めインクジェット記録用紙中に添加しておき、インクジェット記録時に染料を凝固固着させて不動化させる方法も提案されている。

【 0 0 0 8 】ジルコニウム原子を分子内に含む化合物をインクジェット記録用紙に用いることは既に知られている。

【 0 0 0 9 】特開昭 5 5 - 5 3 5 9 1 号、同 5 5 - 1 5 0 3 9 6 号、同 5 6 - 8 6 7 8 9 号、同 5 8 - 8 9 3 9 1 号及び同 5 8 - 9 4 4 9 1 号には、水溶性染料と結合して難溶性塩を形成する水溶性多価金属塩を添加したインクジェット記録用紙が記載されている。

【 0 0 1 0 】また、特開昭 6 0 - 6 7 1 9 0 号、同 6 1 - 1 0 4 8 4 号及び同 6 1 - 5 7 3 7 9 号にはカチオン性ポリマーと水溶性多価金属塩を添加したインクジェット記録用紙が記載されている。

【 0 0 1 1 】また、特開平 1 0 - 2 5 8 5 6 7 号には親水性高分子と 4 A 族元素含有水溶性化合物を用いる方法が、特開平 1 0 - 3 0 9 8 6 2 号には親水性高分子と多価カルボン酸とジルコニル化合物を用いる方法が開示されている。

【 0 0 1 2 】更に、ジルコニウム元素を含む化合物に関しては、特開平 4 - 7 1 8 9 号に多孔性顔料と酸塩化ジルコニウム化合物を用いる方法が開示されている。この明細書には酸塩化ジルコニウム塩の添加により、比較的少量のバインダーで接着強度が得られ、画質向上が図れると記載されている。

【 0 0 1 3 】特開平 6 - 3 2 0 4 6 号にはジルコニウム化合物、シリカ及び変性ポリビニルアルコールと用いる方法が開示されている。

【 0 0 1 4 】更に、欧州特許 0 7 5 4 5 6 0 号には、水溶性バインダー、顔料、ジルコニウム化合物、カチオンポリマーを用いる特許が開示されている。

【 0 0 1 5 】上記先行技術では、水溶性多価金属やカチオン性ポリマーをインク受容層に添加することにより、滲みや耐水性を高めることが開示されている。

【 0 0 1 6 】しかしながら、これらの方法は、滲みや耐水性とブロンジングを同時に解決するものではなかった。

【 0 0 1 7 】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第 1 の目的は、ブロンジングを悪化させることなく、水溶性染料を用いたプリント画像を保存したときの滲みの発生を抑え、画像の耐水性を改良したインクジェット記録用紙を提供することである。第 2 の目的は、水性顔料インクを用いたときにもブロンジングを抑えたインクジェット記録用紙を提供することである。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記手段により達成される。

【0019】1. 無機微粒子、親水性バインダー、分子内にジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物A（但し、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムを除く）、該化合物Aと異なる、多価金属原子を分子内に含む化合物Bを該化合物Aの0.1～10モル%含有するインク吸収層を支持体上に有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0020】2. 無機微粒子の親水性バインダーに対する質量比が1～7であることを特徴とする上記1に記載のインクジェット記録用紙。

【0021】以下本発明を詳細に説明する。ジルコニウム原子やアルミニウム原子を分子内に含む化合物をインク受容層に添加すると、滲みや耐水性は向上するが、画像表面が画像様に金属光沢状のブロンジング現象を起こし易くなることが分かってきた。

【0022】この機構は明らかではないが、多価金属を含む化合物に染料が固着して不動化すると共に、多価金属化合物が染料を凝集・析出させる、または、染料が固着している多価金属化合物が凝集・析出するためにブロンジングが起こると本発明者は考えている。

【0023】本発明者は、この点について更に検討した結果、ジルコニウム原子やアルミニウム原子を分子内に含む化合物を使用するに当たり、これと異種の多価金属化合物を添加することによって、滲み防止及び耐水性を良好に保ちつつ、ブロンジングを抑制することができることを見出した。

【0024】本発明は、画像保存の際の滲みを抑えるために用いる、分子内にジルコニウム原子やアルミニウム原子を含む化合物A（但し、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムを除く）に起因するブロンジングを抑えることを目的として、化合物Aと異なる、多価金属原子を分子内に含む化合物Bを少量併用するものである。本発明によって、ブロンジングが抑えられることの機構は明確ではないが、構造の類似する化合物Bが共存することにより、化合物Aが結晶化するのを抑制するためであると本発明者は考えている。

【0025】化合物Bの種類は問わないが、添加量は化合物Aに対して0.1～10モル%であれば本発明の効果が発揮できる。

【0026】また、請求項2に示した本発明では、インク吸収層に含まれる無機微粒子の親水性バインダーに対する質量比が1～7と比較的小さい場合には、本発明の化合物Aを単独で用いると、画像保存時の滲み防止効果は見られるものの、ブロンジングがより発生し易い状況になり、これを抑える必要性が高いため、より顕著に本発明の効果が発揮できる。

【0027】無機微粒子の親水性バインダーに対する質量比が比較的小さい場合にブロンジングが発生し易い理

由は明確ではないが、インク吸収容量が比較的小さいため、インク中の染料が表面に滞留する間に染料同士が凝集し易く、析出する傾向にあり、逆にインク吸収容量が大きい場合には、染料は表面から層内部に即時に染み込むので、前者の場合の方がブロンジングは発生し易いと本発明者は考えている。

【0028】（化合物A）本発明で用いることのできるジルコニウム原子を分子内に有する化合物Aには酸化ジルコニウムは含まず、その具体例としては、二フッ化ジルコニウム、三フッ化ジルコニウム、四フッ化ジルコニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸塩（例えばカリウム塩）、ヘプタフルオロジルコニウム酸塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩）、ヘプタフルオロジルコニウム酸塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）、オクタフルオロジルコニウム酸塩（例えばリチウム塩）、フッ化酸化ジルコニウム、二塩化ジルコニウム、三塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、ヘキサクロロジルコニウム酸塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩）、酸塩化ジルコニウム（塩化ジルコニル）、二臭化ジルコニウム、三臭化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、臭化酸化ジルコニウム、三ヨウ化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、過酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、p-トルエンスルホン酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硫酸ジルコニルナトリウム、酸性硫酸ジルコニル三水合物、硫酸ジルコニウムカリウム、セレン酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、酢酸ジルコニルアンモニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロピレート、ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムアセテート、ビス（アセチルアセトナート）ジクロロジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）クロロジルコニウム等が挙げられる。

【0029】これらの化合物の中でも、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニルが好ましく、特に炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニルが最も好ましい。

【0030】本発明で用いることのできる分子内にアルミニウム原子を含む化合物Aには酸化アルミニウムは含まず、その具体例としては、フッ化アルミニウム、ヘキサフルオロアルミン酸（例えば、カリウム塩）、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム（例えば、ポリ塩化アルミニウム）、テトラクロロアルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩）、臭化アルミニウム、テトラプロモアルミン酸塩（例えば、カリウム塩）、ヨウ化アルミニウム、アルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム

塩、カルシウム塩)、塩素酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、チオシアン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム(ミョウバン)、硫酸アンモニウムアルミニウム(アンモニウムミョウバン)、硫酸ナトリウムアルミニウム、磷酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、磷酸水素アルミニウム、炭酸アルミニウム、ポリ硫酸珪酸アルミニウム、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレート、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセトネート)等を挙げることができる。

【0031】これらの中でも、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性硫酸珪酸アルミニウムが好ましく、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウムが最も好ましい。

【0032】(化合物B)本発明で用いる化合物Bは、化合物Aと異なる、多価金属原子を分子内に含む化合物である。化合物Aと異なる化合物とは、化合物Bを構成する多価金属原子またはそのカウンターイオンの何れかまたは両方が化合物Aと異なる化合物を言う。

【0033】化合物Bとしては、上述したジルコニウム原子またはアルミニウム原子を分子内に含む化合物Aで例示した化合物で、異なる構造のものを用いることができるが、その他にも亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉄、コバルト、ニッケル及び銅等を分子内に含み、これらの塩化物、硫酸塩、塩素酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、ギ酸塩、マロン酸塩及びコハク酸塩等を用いることができる。

【0034】具体的には、塩化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、臭化カルシウム、ギ酸カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、チオシアン酸カルシウム、チオ硫酸カルシウム、酢酸マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、ギ酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、チオシアン酸マグネシウム、チオ硫酸マグネシウム、塩化チタン、臭化第一鉄、臭化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、臭化コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト、チオシアン酸コバルト、塩化ニッケル、臭化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、臭化第二銅、塩化第二銅、硝酸銅、硫酸銅等が挙げられる。

【0035】これらの化合物の中でも特に好ましいものとしては、前述したジルコニウム原子を分子内に含む化合物で好ましいものとして例示したもの、アルミニウム原子を分子内に含む化合物で好ましいものとして例示し

たものの他、ギ酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化マグネシウム、塩化チタン等が挙げられる。最も好ましいのは、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニル、塩基性塩化アルミニウム及び塩基性硫酸アルミニウムである。

【0036】化合物A及び化合物Bは、インク受容層を形成する塗布液に添加して塗布乾燥してもよいし、多孔質層を一旦塗布乾燥した後のインク受容層にオーバーコートしてもよい。化合物Aと化合物Bは、同じ塗布液として調製し塗布乾燥してもよいし、別の塗布液として調製して塗布乾燥しても拡散して結果的に共存すればよい。

【0037】本発明に係る化合物A及び化合物Bを、インク吸収層を形成する塗布液に添加する場合、水や有機溶媒またはこれらの混合溶媒に均一に溶解して添加することもでき、またはサンドミル等の湿式粉砕法や乳化分散等の方法により微細な粒子に分散して添加することができる。インク吸収層が複数の層から構成される場合には、1層のみに添加してもよく、2層以上の層または全ての層を形成する塗布液に添加することもできる。また、多孔質インク吸収層を一旦形成した後、オーバーコート法で添加する場合には溶媒に均一に溶解して、インク吸収層に供給するのが好ましい。

【0038】化合物Aは、インクジェット記録用紙1m²当たり、通常0.05~25mmol、好ましくは0.25~10mmol、特に好ましくは0.5~5mmolの範囲で用いられる。

【0039】化合物Bは、化合物Aに対して0.1~10モル%含有させるが、より好ましくは0.3~5モル%である。0.1モル%以上であれば、ブロンジング抑制効果が顕著に発揮される。また10モル%以下であれば化合物Aによる滲み抑制効果に影響を及ぼさず、ブロンジング抑制効果を顕著に発揮できる。

【0040】(無機微粒子)本発明のインクジェット記録用紙で用いる無機微粒子について説明する。

【0041】無機微粒子としては、従来インクジェット記録用紙で公知の各種の固体微粒子を用いることができる。

【0042】無機微粒子の例としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0043】上記微粒子は、1次粒子のままでバインダー中に均一に分散された状態で用いることも、また、2

次凝集粒子を形成してバインダー中に分散された状態で添加されていてもよいが、後者がより好ましい。

【0044】上記無機微粒子の形状は本発明では特に制約を受けず、球状、棒状、針状、平板状、数珠状の物であってもよい。

【0045】無機微粒子は、その1次粒子の平均粒径は3～30nmのものが好ましい。1次粒子の平均粒径が30nm以下の微粒子を使用した場合には記録用紙の光沢性が良好であり、また表面での乱反射も起こり難いので、最高濃度も良好で鮮明な画像が得られる。1次粒子の平均粒径の下限は特に限定されないが粒子の製造上の観点から、概ね3nm以上、特に6nm以上が好ましい。

【0046】上記において微粒子の平均粒径は、粒子そのもの、または空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、多数個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値(個数平均)として求められる。ここで個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

【0047】2次粒子以上の粒子を形成して多孔質インク吸収層を形成する場合が特に好ましいが、その粒径は20～100nmが好ましい。

【0048】本発明に係る無機微粒子としては、無機微粒子と少量の有機物(低分子化合物でも、高分子化合物でもよい)とからなる複合粒子でも、実質的には無機微粒子と見なす。この場合も乾燥被膜中に観察される最高次粒子の粒径をもってその無機微粒子の粒径とする。

【0049】上記無機微粒子と少量の有機物との複合粒子における有機物/無機微粒子の質量比は、概ね1/100～1/4である。

【0050】本発明に係る好ましい無機微粒子は、高い反射濃度が得られる観点から低屈折率の微粒子で、好ましくはシリカであり、更に好ましくは気相法で合成されたシリカまたはコロイダルシリカである。

【0051】また、カチオン表面処理された気相法シリカ、カチオン表面処理されたコロイダルシリカ及びアルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト等も用いることができるが、最も好ましくは気相法で合成されたシリカである。

【0052】多孔質層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙量の空隙率、無機微粒子の種類、親水性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には記録用紙1m²当たり、通常3～30g、好ましくは5～25gである。

【0053】多孔質層に用いられる無機微粒子の親水性バインダーに対する質量比は、通常1～20であるが、請求項2に示したように1～7の場合に、本発明の効果を顕著に奏する。

【0054】無機微粒子の添加量を増やすに従いインク吸収容量も増加するが、カールやひび割れ等の悪化を防

止するために、空隙率をコントロールしてインク吸収容量を増加させることは好ましい。

【0055】インク吸収容量、カール、ひび割れ等の観点から、好ましい空隙率は40～75%である。空隙率は選択する無機微粒子、親水性バインダーの種類によって、またはそれらの混合比によって、またはその他の添加剤の量によって調節することができる。

【0056】ここでいう空隙率とは、空隙層の体積に対する空隙の総体積の比率であり、その層の構成物の総体積と層の厚さから計算で求められる。また空隙の総体積は、ブリストー測定による飽和転移量、吸水量測定等によって簡易に求められる。

【0057】(親水性バインダー)次に本発明のインクジェット記録用紙に用いられる親水性バインダーについて説明する。

【0058】親水性とは単に水に可溶である場合の他に、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、酢酸エチル等の水混和性の有機溶媒と水との混合溶媒に可溶であることを言う。この場合、水混和性の有機溶媒の量は溶媒全量に対して通常50質量%以下である。

【0059】また、親水性バインダーとは、上記溶媒に室温で通常1質量%以上溶解するものを言い、より好ましくは3質量%以上溶解するものである。

【0060】本発明で用いる親水性バインダーとしては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、カゼイン、澱粉、寒天、カラギーナン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール等の親水性ポリマーが挙げられる。これらの親水性ポリマーは2種以上併用することも可能である。

【0061】本発明で好ましく用いられる親水性ポリマーは、ポリビニルアルコールである。このポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0062】酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは平均重合度が1000以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1500～5000のものが好ましく用いられ、更に、ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

【0063】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基

を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0064】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（2-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0065】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%である。

【0066】アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平1-206088号に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号及び同63-307979号に記載されているようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0067】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号に記載されているような疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0068】更に、変性ポリビニルアルコールとして、シリル基で変性したポリビニルアルコールも本発明ではポリビニルアルコールに含まれる。

【0069】また、ポリビニルアルコールは重合度、ケン化度や変性等の種類違いのものを2種類以上併用してもよい。

【0070】また、ポリビニルアルコールと共に、ゼラチン、ポリエチレンオキサイドまたはポリビニルピロリドン併用することもできるが、これらの親水性ポリマーはポリビニルアルコールに対して好ましくは0~50質量%、特に好ましくは0~20質量%の範囲で用いることができる。

【0071】（支持体）次に本発明に用いられる支持体について説明する。

【0072】本発明のインクジェット記録用紙の支持体

としては、吸水性または非吸水性の支持体を用いることができる。

【0073】吸水性支持体としては、紙支持体が一般的であるが、布または多孔質のフィルム支持体がある。

【0074】非吸水性支持体としては、プラスチック樹脂フィルム支持体または紙の両面をプラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体が挙げられる。プラスチック樹脂フィルム支持体としては、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セルローストリアセートフィルム、ポリスチレンフィルムまたはこれらの積層したフィルム支持体等が挙げられる。

【0075】本発明で用いるジルコニウム原子またはアルミニウム原子を分子内に含む化合物の使用目的である画像保存時のしみ問題は、吸水性支持体を用いた場合よりも、非吸水性支持体を用いた場合の記録用紙で大きい。これを解決するという本発明の効果がより顕著であるという観点において非吸水性支持体を用いることが好ましい。

【0076】プラスチック樹脂フィルムは、透明または半透明なものも使用できる。特に好ましい支持体は、紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した支持体であり、最も好ましいのは紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体である。

【0077】以下本発明で特に好ましい支持体である紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体について説明する。

【0078】本発明の支持体に用いられる紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプまたはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPまたはLDPの比率は10~70%が好ましい。

【0079】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0080】紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

【0081】抄紙に使用するパルプの漉水度はCSFの規定で200~500mLが好ましく、また、叩解後の

繊維長がJIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。

【0082】紙の坪量は50～250gが好ましく、特に70～200gが好ましい。紙の厚さは50～210μmが好ましい。

【0083】紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。紙密度は、0.7～1.2g/m² (JIS P 8118) が一般的である。原紙剛度は、JIS P 8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0084】紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては前記紙中に添加できるサイズ剤と同様のサイズ剤を使用できる。

【0085】紙のpHは、JIS P 8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0086】次に、この紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。この目的で用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンが挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

【0087】以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0088】特に塗布層側のポリオレフィン層は、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリオレフィンに対して概ね1～20%、好ましくは2～15%である。

【0089】ポリオレフィン層中には、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガンプール、セルリアン、タングステンブルー、モリブデンブルー、アンスラキノンブルー等の色材が使用できる。

【0090】蛍光増白剤としては、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。

【0091】紙の表裏のポリエチレンの使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた後で低湿及び高湿下でのカールを最適化するように選択されるが、一般にはポリエチレン層の厚さはインク吸収層側で15～50μm、バック層側で10～40μmの範囲である。表裏のポリエチレンの比率はインク受容層の種類や厚さ、中紙

の厚み等により変化するカールを調整するように設定されるのが好ましく、通常は表/裏のポリエチレンの比率は厚みで概ね3/1～1/3である。

【0092】更に、上記ポリエチレンで被覆した紙支持体は以下(1)～(8)の特性を有していることが好ましい。

(1) 引っ張り強さは、JIS P 8113で規定される強度で縦方向が2～30kg、横方向が1～20kgであることが好ましい。

(2) 引き裂き強度は、JIS P 8116で規定される強度で縦方向が20～30g、横方向が10～250gが好ましい。

(3) 圧縮弾性率は、9.8kN/cm²が好ましい。

(4) 不透明度は、JIS P 8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85～98%が好ましい。

(5) 白さは、JIS Z 8727で規定されるL'、a'、b'が、L'=80～96、a'=-3～+5、b'=-7～+2であることが好ましい。

(6) クラーク剛直度は、記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が50～300cm³/100であることが好ましい。

(7) 原紙中の水分は、中紙に対して4～10%が好ましい。

(8) インク受容層を設けた側の光沢度(75度鏡面光沢度)は10～90%が好ましい。

【0093】本発明のインクジェット記録用紙は、ポリビニルアルコールのような親水性バインダーをインク受容層のバインダーとして用いるが、インク受容層は硼酸及び/またはその塩を含んでいることが好ましい。この硼酸及び/またはその塩によって親水性バインダーが架橋またはゲル化されていると考えられる。

【0094】本発明で用いることのできる硼酸またはその塩としては、ホウ素原子を中心原子とする酸素酸またはその塩を指し、具体的にはオルト硼酸、二硼酸、メタ硼酸、四硼酸、五硼酸、八硼酸及びそれらの塩が含まれる。

【0095】硼酸及び/またはその塩の使用量は、親水性バインダーの種類、後述する硬膜剤の種類、無機微粒子の種類や親水性バインダーに対する比率等により変化するが、ポリビニルアルコールを用いる場合は、通常1g当たり5～500mg、好ましくは10～300mgである。

【0096】硼酸及び/またはその塩は、本発明の記録用紙を作製するのに用いられる多孔質層形成用水性塗布液を塗布する際に、塗布液中に添加してもよく、または多孔質層形成用水性塗布液(硬膜剤非含有)を塗布、乾燥した後でその溶液をオーバーコートする等して供給してもよい。

【0097】(硬膜剤) 本発明のインクジェット記録用

紙は、硼酸またはその塩以外に、硬膜剤を含有してもよい。

【0098】硬膜剤は、一般的には親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物、または親水性バインダーに含まれる置換基同士の反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーとしてポリビニルアルコールを用いる場合には、エポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ジグリシジルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬化剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2, 4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（1, 3, 5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、アルミ明礬、イソシアネート化合物等が挙げられる。

【0099】（添加剤）本発明のインクジェット記録用紙のインク受容層及び必要に応じて設けられるその他の層には、前記した以外に各種の添加剤を添加することができる。

【0100】上記の添加剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、カチオンまたはアニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載の退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号及び特開平4-219266号に記載の蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0101】（塗布方法）本発明のインクジェット記録用紙の多孔質のインク受容層及び下引層等必要に応じて適宜設けられる各種の親水性層を支持体上に塗布する方法は、公知の方法から適宜選択して行うことができる。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダーを1回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

【0102】塗布方式としては、ロールコーティング

法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法または米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョン法が好ましく用いられる。

【0103】本発明のインクジェット記録用紙の記録面の膜面pHは、3.5~7.5が好ましい。

【0104】インク中の染料は析出すると金属状に光沢が変化するブロンジング現象を起こすことがあるが、膜面pH3.5以上であれば、本発明の課題であるブロンジング抑制効果が顕著に発揮される。一方、膜面pHが7.5以下であれば本発明のもうひとつの課題である滲み防止効果を顕著に発揮することができる。

【0105】本発明に係る記録面の膜面pHの測定は、J. TAPPI 紙パルプ試験方法No. 49-86に規定される方法で測定されたものであり、黒色インクでベタ印字したプリントのインク吸収層表面に、pHが6.2~7.3の純水約50μlを滴下し、30秒後に平面電極を押し当てて測定することができる。

【0106】本発明において記録面の膜面pHは、記録面を形成する塗布液のpHを調整することにより所定の範囲にすることができる。また、記録面を形成した後、適当なpH調整剤をオーバーコートすることにより所定の範囲にすることもできる。pH調整剤としては適当な酸やアルカリの水溶液を用いることもでき、この場合、使用する酸やアルカリの種類、濃度は、調整するpHの幅によって適宜選択することができる。

【0107】（水性インク）本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記録方法が好ましく用いられる。

【0108】上記水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤を有する記録媒体である。着色剤としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料または食品用色素等の水溶性染料または水分散性顔料が使用できる。

【0109】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等

の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

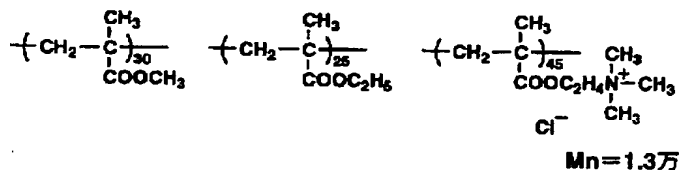
【0110】これらの中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0111】その他の水性インクの添加剤としては、例えば、pH調整剤、金属封鎖剤、防霉剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

【0112】水性インク液は、記録用紙に対する濡れ性を良好にするために、20℃において、通常0.025～0.06N/m、好ましくは0.03～0.05N/mの表面張力を有することが好ましい。

【0113】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて具体的に説
P-1

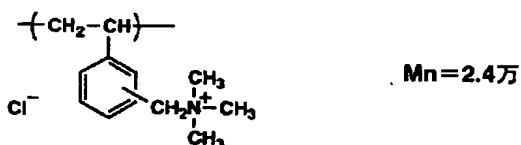


【0116】（塗布液2）カチオン性ポリマー（P-2）の15%水溶液100gに1次粒子の平均粒径が12nmの微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290mlを添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液2を得た。

【0117】

【化2】

P-2



【0118】（塗布液3）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100gに1次粒子の平均粒径が12nmの微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml及び他のポリ

明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。尚、実施例中で「%」は特に断りのない限り質量%を示す。

【0114】実施例1

〔塗布液の調製〕

（塗布液1）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100gに1次粒子の平均粒径が12nmの微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290mlを添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液1を得た。

【0115】

【化1】

ビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290mlを添加した後、更に13.1mmolの酢酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液3を得た。

【0119】（塗布液4）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100gに1次粒子の平均粒径が12nmの微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290mlを添加した後、更に13.1mmolの酢酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加し、0.01mmolの硝酸ジルコニルの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液4を得た。

【0120】（塗布液5～10）塗布液4の調製において、0.01mmolの硝酸ジルコニルの水溶液に替えて表3に示す量の硝酸ジルコニルの水溶液を添加した以外は同様にして、塗布液5～10を調製した。

【0121】（塗布液11）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100gに1次粒子の平均粒径が12nmの微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂

0.7 g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml 及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290ml を添加した後、更に6.6mmol の酢酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加し、0.07mmol の硝酸ジルコニルの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液11を得た。

【0122】（塗布液12）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100g に1次粒子の平均粒径が12nm の微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml 及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290ml を添加した後、更に26.2mmol の酢酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加し、0.26mmol の硝酸ジルコニルの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液12を得た。

【0123】（塗布液13）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100g に1次粒子の平均粒径が12nm の微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml 及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290ml を添加した後、更に13.1mmol の炭酸ジルコニルアンモニウムの20%水溶液を徐々に添加し、0.13mmol の塩基性塩化アルミニウムの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液13を得た。

【0124】（塗布液14）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100g に1次粒子の平均粒径が12nm の微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml 及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液290ml を添加した後、更に13.1mmol の硝酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加し、0.13mmol の硫酸アルミニウムの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液14を得た。

【0125】（塗布液15）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100g に1次粒子の平均粒径が1

2nm の微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液400g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml 及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液420ml を添加した後、更に13.1mmol の酢酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加した。最後に液全体の体積が1000ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液15を得た。

【0126】（塗布液16）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100g に1次粒子の平均粒径が12nm の微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液400g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml 及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液420ml を添加した後、更に13.1mmol の酢酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加し、0.13mmol の硝酸ジルコニルの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液16を得た。

【0127】（塗布液17）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100g に1次粒子の平均粒径が12nm の微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液200g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml 及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液540ml を添加した後、更に13.1mmol の酢酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加した。最後に液全体の体積が1000ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液17を得た。

【0128】（塗布液18）カチオン性ポリマー（P-1）の15%水溶液100g に1次粒子の平均粒径が12nm の微粒子シリカ（トクヤマ製、QS-20）の25%水分散液200g、ついで硼酸3.0g、ホウ砂0.7g を添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA203）の10%水溶液5ml 及び他のポリビニルアルコール（クラレ製、PVA245）の6%水溶液540ml を添加した後、更に13.1mmol の酢酸ジルコニルの20%水溶液を徐々に添加し、0.13mmol の硝酸ジルコニルの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液18を得た。

【0129】（塗布液19）カチオン性ポリマー（P-3）の15%水溶液100g に微粒子シリカ（トクヤマ

製；QS-30)の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、硼砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA203)の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール(クラレ製、PVA245)の6%水溶液290mlを添加した後、更に13.1mmolの塩基性塩化アルミニウムの20%水溶液を徐々に添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液19を得た。

【0130】P-3：ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー(第一工業製薬(株)製、シャールDC902P)

(塗布液20)カチオン性ポリマー(P-3)の15%水溶液100gに微粒子シリカ(トクヤマ製；QS-30)の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、硼砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA203)の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール(クラレ製、PVA245)の6%水溶液290mlを添加した後、更に13.1mmolの塩基性塩化アルミニウムの20%水溶液を徐々に添加し、0.01mmolの酢酸ジルコニルの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液20を得た。

【0131】(塗布液21~26)塗布液20の調製において、0.01mmolの酢酸ジルコニルの水溶液に替えて表5に示す量の酢酸ジルコニルの水溶液を添加した以外は同様にして、塗布液21~26を調製した。

【0132】(塗布液27)カチオン性ポリマー(P-3)の15%水溶液100gに微粒子シリカ(トクヤマ製；QS-30)の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、硼砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA203)の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール(クラレ製、PVA245)の6%水溶液290mlを添加した後、更に6.6mmolの塩基性塩化アルミニウムの20%水溶液を徐々に添加し、0.07mmolの酢酸ジルコニルの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液27を得た。

【0133】(塗布液28)カチオン性ポリマー(P-3)の15%水溶液100gに微粒子シリカ(トクヤマ製；QS-30)の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、硼砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA203)の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール(クラレ製、PVA245)の6%水溶液290mlを添加した後、更に2

6.2mmolの塩基性塩化アルミニウムの20%水溶液を徐々に添加し、0.26mmolの酢酸ジルコニルの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液28を得た。

【0134】(塗布液29)カチオン性ポリマー(P-3)の15%水溶液100gに微粒子シリカ(トクヤマ製；QS-30)の25%水分散液500g、ついで硼酸3.0g、硼砂0.7gを添加し、高速ホモジナイザーで分散した。次に、この水分散液中に、ポリビニルアルコール(クラレ製、PVA203)の10%水溶液5ml及び他のポリビニルアルコール(クラレ製、PVA245)の6%水溶液290mlを添加した後、更に13.1mmolの塩基性塩化アルミニウムの20%水溶液を徐々に添加し、0.13mmolの硫酸アルミニウムの水溶液を添加した。最後に液全体の体積が1000mlになるように純水を加えて半透明状の塗布液29を得た。

【0135】〔インクジェット記録用紙の作製〕

(インクジェット記録用紙101~112)塗布液1を、原紙の両面をポリエチレンで被覆した紙支持体(紙密度170g/m²、厚さ260μm、記録面側のポリエチレン層中に6%のアナターゼ型酸化チタン含有)の記録面側に、湿潤膜厚が180μmになるように塗布し、8℃で10秒間冷却した後、30℃の風で60秒間、50℃の風で60秒間、70℃の風で60秒間乾燥し、インクジェット記録用紙aを得た。この塗布面に、表1に示す化合物A及びBを含む水溶液をオーバーコート、乾燥してインクジェット記録用紙101~112を作製した。

【0136】〔評価〕得られたインクジェット記録用紙について、以下の方法で滲み及びブロンジングを評価した。その結果を表1に示す。

【0137】(1) 滲み

セイコーエプソン社製インクジェットプリンターPM770Cで、マゼンタのベタプリントを背景として線幅が約0.3mmのブラックラインをプリントし、50℃、相対湿度85%で3日間保存した。保存前後で線幅をマイクロデンシトメーターで測定(反射濃度が最大濃度の50%部分の幅を線幅とした)し、以下の式で表される値を滲みとした。この値が少ない程滲みが良好であることを示す。

【0138】

滲み=(画像保存後の線幅)/(画像保存前の線幅)

(2) ブロンジング

上記インクジェットプリンターで黒のベタ画像をプリントし、23℃、相対湿度80%で1週間保存した後、プリント画像の状態を目視で観察してブロンジングの発生具合を下記基準で評価した。

【0139】

◎：ブロンジグが認められない
 ○：わずかにブロンジグが認められるが問題ない
 △：一部でブロンジグが認められるが実用上問題ない
 ×：ブロンジグが激しく認められる。

プリント前の黒ベタプリント部分の膜面 pH を東亜電波工業製の平面電極を用いて測定した。その結果、いずれも 4～6 であった。

【0141】

【0140】 (3) 膜面 pH

【表1】

| インクジェット 記録用紙 | 化合物 A | | 化合物 B | | B/A (モル%) | 評価 | | 備 考 |
|-----------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------|------|-------|-----|
| | 種類 | 付量(mmol/m^2) | 種類 | 付量(mmol/m^2) | | しみ | ブロンジグ | |
| 101 | A1 | 3.0 | — | — | — | 1.68 | × | 比 較 |
| 102 | A1 | 3.0 | B1 | 0.0024 | 0.08 | 1.68 | × | 比 較 |
| 103 | A1 | 3.0 | B1 | 0.005 | 0.17 | 1.65 | ○ | 本発明 |
| 104 | A1 | 3.0 | B1 | 0.01 | 0.30 | 1.64 | ◎ | 本発明 |
| 105 | A1 | 3.0 | B1 | 0.03 | 1.00 | 1.64 | ◎ | 本発明 |
| 106 | A1 | 3.0 | B1 | 0.10 | 3.30 | 1.66 | ◎ | 本発明 |
| 107 | A1 | 3.0 | B1 | 0.24 | 8.00 | 1.65 | △ | 本発明 |
| 108 | A1 | 3.0 | B1 | 0.40 | 13.00 | 1.63 | × | 比 較 |
| 109 | A1 | 1.0 | B1 | 0.03 | 1.00 | 2.00 | ◎ | 本発明 |
| 110 | A1 | 5.0 | B1 | 0.05 | 1.00 | 1.41 | ◎ | 本発明 |
| 111 | A2 | 3.0 | B2 | 0.03 | 1.00 | 2.01 | ○ | 本発明 |
| 112 | A3 | 3.0 | B3 | 0.03 | 1.00 | 1.99 | ○ | 本発明 |

A1：酢酸シルコニル

B1：硝酸シルコニル

A2：炭酸シルコニルアンモニウム

B2：塩基性塩化アルミニウム

A3：硝酸シルコニル

B3：硫酸アルミニウム

【0142】表1から分かるように、本発明の記録用紙はしみ及びブロンジグの両方が良好である。

【0143】実施例2

原紙の両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（紙密度 $170 \text{ g}/\text{m}^2$ 、厚さ $260 \mu\text{m}$ 、記録面側のポリエチレン層中に6%のアナターゼ型二酸化チタン含有）の記録面側に、実施例1で作製した塗布液1、2をそれぞれ $100 \mu\text{m}$ 、 $80 \mu\text{m}$ になるように同時塗布した後は、実施例1で作製したインクジェット記録用紙aと同様に、冷却、乾燥、調湿し、インクジェット記録用紙b

を得た。この塗布面に、実施例1と同様にして表2に示す化合物A及びBを含む水溶液をオーバーコートして乾燥し、インクジェット記録用紙201～212を作製した。

【0144】得られたインクジェット記録用紙について、実施例1と同様にしてしみ及びブロンジグを評価した。その結果を表2に示す。

【0145】

【表2】

| インクジェット 記録用紙 | 化合物 A | | 化合物 B | | B/A (モル%) | 評価 | | 備 考 |
|-----------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------|------|-------|-----|
| | 種類 | 付量(mmol/m^2) | 種類 | 付量(mmol/m^2) | | しみ | ブロンジグ | |
| 201 | A1 | 3.0 | — | — | — | 1.69 | × | 比 較 |
| 202 | A1 | 3.0 | B1 | 0.0024 | 0.08 | 1.68 | × | 比 較 |
| 203 | A1 | 3.0 | B1 | 0.005 | 0.17 | 1.64 | ○ | 本発明 |
| 204 | A1 | 3.0 | B1 | 0.01 | 0.30 | 1.65 | ◎ | 本発明 |
| 205 | A1 | 3.0 | B1 | 0.03 | 1.00 | 1.64 | ◎ | 本発明 |
| 206 | A1 | 3.0 | B1 | 0.10 | 3.30 | 1.65 | ◎ | 本発明 |
| 207 | A1 | 3.0 | B1 | 0.24 | 8.00 | 1.63 | △ | 本発明 |
| 208 | A1 | 3.0 | B1 | 0.40 | 13.00 | 1.65 | × | 比 較 |
| 209 | A1 | 1.0 | B1 | 0.03 | 1.00 | 1.98 | ◎ | 本発明 |
| 210 | A1 | 5.0 | B1 | 0.05 | 1.00 | 1.40 | ◎ | 本発明 |
| 211 | A2 | 3.0 | B2 | 0.03 | 1.00 | 2.03 | ○ | 本発明 |
| 212 | A3 | 3.0 | B3 | 0.03 | 1.00 | 2.01 | ○ | 本発明 |

A1：酢酸シルコニル

B1：硝酸シルコニル

A2：炭酸シルコニルアンモニウム

B2：塩基性塩化アルミニウム

A3：硝酸シルコニル

B3：硫酸アルミニウム

【0146】表2から分かるように、本発明の記録用紙 50 はしみ及びブロンジグの両方が良好である。

【0147】実施例3

実施例1で作製した塗布液3を、原紙の両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（紙密度 170 g/m^2 、厚さ $260\text{ }\mu\text{m}$ 、記録面側のポリエチレン層中に6%のアナターゼ型二酸化チタン含有）の記録面側に、湿潤膜厚が $180\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布した後、実施例1で作製したインクジェット記録用紙aと同様にして、冷却、乾燥、調湿し、インクジェット記録用紙301を得た。

【0148】記録用紙301の作製において、塗布液3

に替えて実施例1で作製した塗布液4～14を用いる以外は同様にして、記録用紙302～312を作製した。

【0149】得られたインクジェット記録用紙について、実施例1と同様にして滲み及びブロンジングを評価した。その結果を表3に示す。尚、記録用紙301～312の記録面側の膜面pHはいずれも4～6.5であった。

【0150】

【表3】

| インクジェット 記録用紙 | 塗布液 | 化合物A | | 化合物B | | B/A (モル%) | 評価 | | 備 考 |
|-----------------|-----|------|-------------------------|------|-------------------------|--------------|------|--------|-----|
| | | 種類 | 付量(mmol/m^2) | 種類 | 付量(mmol/m^2) | | 滲み | ブロンジング | |
| 301 | 3 | A1 | 2.36 | — | — | — | 1.74 | × | 比 較 |
| 302 | 4 | A1 | 2.36 | B1 | 0.002 | 0.09 | 1.72 | × | 比 較 |
| 303 | 5 | A1 | 2.36 | B1 | 0.004 | 0.17 | 1.69 | ○ | 本発明 |
| 304 | 6 | A1 | 2.36 | B1 | 0.007 | 0.30 | 1.71 | ◎ | 本発明 |
| 305 | 7 | A1 | 2.36 | B1 | 0.024 | 1.00 | 1.70 | ◎ | 本発明 |
| 306 | 8 | A1 | 2.36 | B1 | 0.078 | 3.30 | 1.73 | ◎ | 本発明 |
| 307 | 9 | A1 | 2.36 | B1 | 0.200 | 8.50 | 1.70 | △ | 本発明 |
| 308 | 10 | A1 | 2.36 | B1 | 0.300 | 12.70 | 1.69 | × | 比 較 |
| 309 | 11 | A1 | 1.18 | B1 | 0.012 | 1.00 | 2.20 | ◎ | 本発明 |
| 310 | 12 | A1 | 4.72 | B1 | 0.047 | 1.00 | 1.55 | ◎ | 本発明 |
| 311 | 13 | A2 | 2.36 | B2 | 0.024 | 1.00 | 1.80 | ○ | 本発明 |
| 312 | 14 | A3 | 2.36 | B3 | 0.024 | 1.00 | 1.82 | ○ | 本発明 |

A1：酢酸シルコニル

B1：硝酸シルコニル

A2：炭酸シルコニルアンモニウム

B2：塩基性塩化アルミニウム

A3：硝酸シルコニル

B3：硫酸アルミニウム

【0151】表3から分かるように、本発明の記録用紙は滲み及びブロンジングの両方が良好である。

【0152】実施例4

実施例1で作製した塗布液15～18を、原紙の両面を 30
ポリエチレンで被覆した紙支持体（紙密度 170 g/m^2 、厚さ $260\text{ }\mu\text{m}$ 、記録面側のポリエチレン層中に6%のアナターゼ型二酸化チタン含有）の記録面側に、湿潤膜厚が $180\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布した後、実施例3で作製したインクジェット記録用紙301と同様にして、冷却、乾燥、調湿し、インクジェット記録用紙40

1～404を得た。

【0153】得られたインクジェット記録用紙及び実施例3で作製したインクジェット記録用紙301、305について、実施例1と同様にして滲み及びブロンジングを評価した。その結果を表4に示す。尚、記録用紙401～404の記録面側の膜面pHはいずれも4～6.5であった。

【0154】

【表4】

| インクジェット 記録用紙 | 塗布液 | 無機微粒子(F) | | 親水性バインダー(D) | | F/D | B1/A1 (モル%) | 評価 | | 備 考 |
|-----------------|-----|----------|----------------------|---------------|----------------------|-----|----------------|------|--------|-----|
| | | 種類 | 付量(g/m^2) | 種類 | 付量(g/m^2) | | | 滲み | ブロンジング | |
| 301 | 3 | シリカ | 125 | — | 17.9 | 6.9 | — | 1.75 | × | 比 較 |
| 305 | 7 | シリカ | 125 | PVA203+PVA245 | 17.9 | 6.9 | 1.00 | 1.74 | ◎ | 本発明 |
| 401 | 15 | シリカ | 100 | — | 25.7 | 3.9 | — | 1.79 | × | 比 較 |
| 402 | 16 | シリカ | 100 | PVA203+PVA245 | 25.7 | 3.9 | 1.00 | 1.76 | ○ | 本発明 |
| 403 | 17 | シリカ | 50 | — | 32.9 | 1.5 | — | 1.82 | × | 比 較 |
| 404 | 18 | シリカ | 50 | PVA203+PVA245 | 32.9 | 1.5 | 1.00 | 1.81 | ○ | 本発明 |

A1：酢酸シルコニル

B1：硝酸シルコニル

【0155】表4から分かるように、本発明の記録用紙は滲み及びブロンジングの両方が良好である。

【0156】実施例5

実施例1で作製した塗布液19～29を、原紙の両面を 50
ポリエチレンで被覆した紙支持体（紙密度 170 g/m^2 、厚さ $260\text{ }\mu\text{m}$ 、記録面側のポリエチレン層中に6%のアナターゼ型二酸化チタン含有）の記録面側に、湿潤膜厚が $180\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布した後、実施例3で作製したインクジェット記録用紙301と同様にして、冷却、乾燥、調湿し、インクジェット記録用紙50

1～504を得た。

1～511を得た。

【0157】得られたインクジェット記録用紙について、実施例1と同様にして滲み及びブロンジングを評価した。その結果を表5に示す。尚、記録用紙501～5

11の記録面側の膜面pHはいずれも4～6.5であった。

【0158】

【表5】

| インクジェット 記録用紙 | 塗布液 | 化合物 A | | 化合物 B | | B/A (モル%) | 評価 | | 備 考 |
|-----------------|-----|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------|------|--------|-----|
| | | 種類 | 付量(mmol/m^2) | 種類 | 付量(mmol/m^2) | | 滲み | ブロンジング | |
| 501 | 19 | A4 | 2.36 | — | — | — | 1.86 | × | 比 較 |
| 502 | 20 | A4 | 2.36 | B4 | 0.002 | 0.09 | 1.84 | × | 比 較 |
| 503 | 21 | A4 | 2.36 | B4 | 0.004 | 0.17 | 1.79 | ○ | 本発明 |
| 504 | 22 | A4 | 2.36 | B4 | 0.007 | 0.30 | 1.82 | ◎ | 本発明 |
| 505 | 23 | A4 | 2.36 | B4 | 0.024 | 1.00 | 1.79 | ◎ | 本発明 |
| 506 | 24 | A4 | 2.36 | B4 | 0.078 | 3.30 | 1.81 | ◎ | 本発明 |
| 507 | 25 | A4 | 2.36 | B4 | 0.200 | 8.50 | 1.80 | △ | 本発明 |
| 508 | 26 | A4 | 2.36 | B4 | 0.300 | 12.70 | 1.80 | × | 比 較 |
| 509 | 27 | A4 | 1.18 | B4 | 0.012 | 1.00 | 2.41 | ◎ | 本発明 |
| 510 | 28 | A4 | 4.72 | B4 | 0.047 | 1.00 | 1.65 | ◎ | 本発明 |
| 511 | 29 | A4 | 2.36 | B3 | 0.024 | 1.00 | 1.91 | ○ | 本発明 |

A4：塩基性塩化アルミニウム

B3：硫酸アルミニウム

B4：酢酸ジルコニル

【0159】表5から分かるように、本発明の記録用紙は滲み及びブロンジングの両方が良好である。

【0160】

【発明の効果】本発明により、ブロンジングを悪化させることなく、水溶性染料を用いたプリント画像を保存し

たときの滲みの発生を抑え、画像の耐水性を改良したインクジェット記録用紙、及び水性顔料インクを用いたときにもブロンジングを抑えたインクジェット記録用紙を提供することができる。